

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-049184
(43)Date of publication of application : 20.02.2001

(51)Int.Cl. C09D183/14
C08L 71/02
C08L 83/06
C09D171/02
H01L 21/312

(21)Application number : 11-177702 (71)Applicant : JSR CORP
(22)Date of filing : 24.06.1999 (72)Inventor : KUROSAWA TAKAHIKO
KONNO KEIJI
HAYASHI EIJI
SHIODA ATSUSHI
YAMADA KINJI
GOTO KOHEI

(30)Priority
Priority number : 11153448 Priority date : 01.06.1999 Priority country : JP

(54) FILM-FORMING COMPOSITION, FORMATION OF FILM AND LOW-DENSITY FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a film-forming composition capable of imparting a low density film excellent in dielectric constant characteristics and water absorbency characteristics and useful as an interlayer insulating film in semiconductor elements, etc., having small-sized voids and excellent in CMP resistance.

SOLUTION: This film-forming composition comprises (A) silane compounds composed of at least one kind selected from the group consisting of R₂R₃Si(OR₁)₂, R₂Si(OR₁)₃ and Si(OR₁)₄, and R₂s(R₁O)₃-sSiRSi(OR₁)₃-tR₂t (wherein R₁ to R₃ are each a monovalent organic group; R is a divalent organic group; s and t are each an integer of 0-1) or its hydrolyzate and/or condensation product, (B) a polyether represented by the general formula: PEO_p-PPO_q-PEO_r (wherein PEO is a polyethylene oxide unit; PPO is a polypropylene oxide unit; p is a number of 2-200; q is a number of 20-80; r is a number of 2-200), and a solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-49184

(P2001-49184A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 9 D 183/14
C 0 8 L 71/02
83/06
C 0 9 D 171/02
H 0 1 L 21/312

識別記号

F I
C 0 9 D 183/14
C 0 8 L 71/02
83/06
C 0 9 D 171/02
H 0 1 L 21/312

テーマコード* (参考)
4 J 0 0 2
4 J 0 3 8
5 F 0 5 8

C

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-177702

(22) 出願日 平成11年6月24日 (1999.6.24)

(31) 優先権主張番号 特願平11-153448

(32) 優先日 平成11年6月1日 (1999.6.1)

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 黒澤 孝彦

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72) 発明者 今野 圭二

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(74) 代理人 100085224

弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜形成用組成物、膜の形成方法および低密度化膜

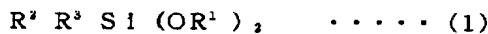
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜として有用な、誘電率特性、吸水率特性に優れ、かつ空隙サイズが小さく、CMP耐性に優れた膜形成用組成物を提供する。

【解決手段】 (A) $R^2 R^3 Si(OR^1)_2, R^2 Si(OR^1)_3$ および $Si(OR^1)_4$ の群から選ばれた少なくとも1種と、 $R^2 s (R^1 O)_{2-t} SiRSi(OR^1)_{3-t} R^2 t$ ($R^1 \sim R^3$ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基、Rは2価の有機基を示し、sおよびtは0~1の整数である)、とを含有するシラン化合物、その加水分解物および/またはその縮合物、(B) 一般式 $PEOp - PPOq - PEOr$ (ただし、PEOはポリエチレンオキサイド単位、PPOはポリプロピレンオキサイド単位、pは2~200、qは20~80、rは2~200の数を示す)で表されるポリエーテル、ならびに溶媒、を含有する膜形成用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (A-1) 下記一般式(1)で表される化合物、(A-2) 下記一般式(2)で表される化合物および(A-3) 下記一般式(3)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種と、(A-4) 下記一般式(4)で表される化合物、とを含有するシラン化合物、その加水分解物および/またはその縮合物、



(R¹ ~ R³ は同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基、Rは2価の有機基を示し、sおよびtは0 ~ 1の整数である。)

(B) 一般式PEOp - PPOq - PEOr (ただし、PEOはポリエチレンオキサイド単位、PPOはポリブロビレンオキサイド単位、pは2 ~ 200、qは20 ~ 80、rは2 ~ 200の数を示す)で表されるポリエーテル、ならびに

(C) アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒およびエステル系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種の溶媒を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項2】 (A) 成分中、各成分を完全加水分解縮合物に換算したときに、(A-4) 成分が(A-1) 成分、(A-2) 成分、(A-3) 成分および(A-4) 成分の総量に対して5 ~ 50重量%であり、かつ[(A-1) 成分の重量] < [(A-2) 成分の重量]、[(A-3) 成分の重量] < [(A-2) 成分の重量]、である請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項3】 (C) 溶媒が、アルコール系溶媒および/またはケトン系溶媒である請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項4】 請求項1 ~ 3いずれか1項記載の膜形成用組成物を基板に塗布し、加熱することを特徴とする膜の形成方法。

【請求項5】 請求項1 ~ 3いずれか1項記載の膜形成用組成物を基板に塗布し、(B) 成分の分解温度未満の温度で加熱して(A) 成分を一部硬化させ、次いで上記(B) 成分の分解温度以上の温度で加熱を行い硬化させる請求項4記載の膜の形成方法。

【請求項6】 請求項1 ~ 3いずれか1項記載の膜形成用組成物を基板に塗布し、(B) 成分の分解温度以上の温度で加熱を行い硬化させる請求項4記載の膜の形成方法。

【請求項7】 請求項4 ~ 6いずれか1項記載の膜の形成方法によって得られる低密度化膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、膜形成用組成物に
関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶
縁膜材料として、誘電率特性、吸水率特性に優れ、かつ
空隙サイズが小さく、CMP耐性に優れた塗膜が形成可
能で、しかも貯蔵安定性にも優れる膜形成用組成物に
関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子などにおける層間絶縁
膜として、CVD法などの真空プロセスで形成されたシ
リカ(SiO₂)膜が多用されている。そして、近年、
より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、S
OG(Spin on Glass)膜と呼ばれるテト
ラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布
型の絶縁膜も使用されるようになっている。また、半導
体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるポ
リオルガノシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶
縁膜が開発されている。しかしながら、半導体素子など
のさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間
の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低誘
電率でかつクラック耐性に優れる層間絶縁膜材料が求め
られるようになっている。

【0003】そこで、特開平6-181201号公報には、層間絶縁膜材料として、より低誘電率の絶縁膜形成用塗布型組成物が開示されている。この塗布型組成物
は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の
絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、
チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ば
れる少なくとも1種の元素を含む有機金属化合物と、分子
内にアルコキシ基を少なくとも1個有する有機ケイ素
化合物とを縮合させてなる、数平均分子量が500以
上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成
物である。しかしながら、従来の無機系層間絶縁膜材料
の誘電率は、3.0以上であり、高集積化には不充分で
ある。

【0004】

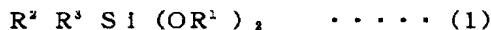
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点
を解決するための膜形成用組成物に關し、さらに詳しく
は、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、適當な
均一な厚さを有する塗膜が形成可能で、誘電率特性、吸
水率特性に優れ、かつ空隙サイズが小さく、またCMP
耐性に優れた塗膜が形成可能で、しかも貯蔵安定性にも
優れる膜形成用組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) (A-1) 下記一般式(1)で表される化合物(以下「化合物
(1)」ともいう)、(A-2) 下記一般式(2)で表
される化合物(以下「化合物(2)」ともいう)および
(A-3) 下記一般式(3)で表される化合物(以下
「化合物(3)」ともいう)からなる群より選ばれる少
なくとも1種と、(A-4) 下記一般式(4)で表され

3

る化合物（以下「化合物（4）」ともいう）、とを含有するシラン化合物、その加水分解物および／またはその縮合物（以下、それぞれ、「（A-1）成分」、「（A-2）成分」、「（A-3）成分」、「（A-4）成分」ともいう）、



〔R¹～R³は同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基、Rは2価の有機基を示し、sおよびtは0～1の整数である。なお、一般式（4）において、4～6個存在することのあるR¹ O基も、それぞれ、同一でも異なっていてもよい。〕

（B）一般式PEOp-PPOq-PEOr（ただし、PEOはポリエチレンオキサイド単位、PPOはポリプロピレンオキサイド単位、pは2～200、qは20～80、rは2～200の数を示す）で表されるポリエーテル、ならびに

（C）アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒およびエステル系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種の溶媒を含有することを特徴とする膜形成用組成物に関する。ここで、（A）成分中、各成分を完全加水分解縮合物に換算したときに、（A-4）成分は、（A-1）成分、（A-2）成分、（A-3）成分および（A-4）成分の総量に対して5～50重量%であり、かつ〔（A-1）成分の重量〕<〔（A-2）成分の重量〕、〔（A-3）成分の重量〕<〔（A-2）成分の重量〕、であることが好ましい。また、（C）溶媒として、アルコール系溶媒および／またはケトン系溶媒を用いると、得られる組成物の貯蔵安定性に優れる。次に、本発明は、上記膜形成用組成物を基板に塗布し、加熱することを特徴とする膜の形成方法に関する。ここで、上記膜の形成方法としては、①上記膜形成用組成物を基板に塗布し、（B）成分の分解温度未満の温度で加熱して（A）成分を一部硬化させ、次いで上記（B）成分の分解温度以上の温度で加熱を行い硬化させるか、②上記膜形成用組成物を基板に塗布し、（B）成分の分解温度以上の温度で加熱を行い硬化させることが好ましい。次に、本発明は、上記膜の形成方法によって得られる低密度化膜に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明は、膜を形成するベースポリマーとして、（A）成分〔化合物（1）～（4）、その加水分解物および／またはその縮合物〕を、また多孔質を形成する材料として特定の（B）ポリエーテルを用い、（A）～（B）成分の溶剤として（C）溶媒を用いる。かくて、（A）～（C）成分を含有する本発明の組成物は、貯蔵安定性に優れ、この組成物を、浸漬または

4

スピニコート法などにより、シリコンウエハなどの基材に塗布し、そして加熱により、（B）ポリエーテルおよび（C）溶媒の除去と、（A）成分の熱重縮合を行なうと、（A）成分がガラス質または巨大高分子の膜を形成するとともに、（B）ポリエーテルが分解・除去されることにより、微細孔が形成される。得られる膜は、空隙サイズが小さい多孔質の低密度膜であり、CMP耐性に優れ、誘電率が低く、低吸水性のため電気的特性の安定性に優れ、層間絶縁膜材料を形成することができる。

【0007】ここで、（A）成分における上記加水分解物とは、上記（A）成分を構成する化合物（1）～

（4）のR¹ O-基すべてが加水分解されている必要はなく、例えば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物であってもよい。また、（A）成分における上記縮合物は、（A）成分を構成する化合物（1）～（4）の加水分解物のシラノール基が縮合してSi-O-Si結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも包含した概念である。

【0008】以下、本発明に用いられる（A）～（C）成分などについて説明し、次いで、本発明の組成物の調製方法などについて詳述する。

【0009】（A）成分

（A）成分は、4～6個のR¹ O-基を有する化合物（4）から構成される（A-4）成分を必須成分として使用し、これに（A-1）、（A-2）および／または（A-3）を併用する。本発明において、（A-4）成分を用いることにより、特にCMP耐性が良好となる。

上記一般式（1）～（4）において、R¹～R³は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ1価の有機基をである。この1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1～5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式（1）～（4）において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0010】一般式（1）で表される化合物の具体例としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ-*n*-ブロボキシシラン、ジメチルジ-*i*so-ブロボキシシラン、ジメチルジ-*n*-ブトキシシラン、ジメチルジ-*s*ec-ブトキシシラン、ジメチルジ-*t*er*t*-ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラ

10

20

30

40

50

ン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルージ-n-ブロボキシシラン、ジエチルージ-i so-ブロボキシシラン、ジエチルージ-n-ブトキシシラン、ジエチルージ-sec-ブトキシシラン、ジエチルージ-tert-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジ-n-プロビルジエトキシシラン、ジ-n-プロビルージ-n-プロボキシシラン、ジ-n-プロビルージ-i so-プロボキシシラン、ジ-n-プロビルージ-n-ブトキシシラン、ジ-n-プロビルージ-sec-ブトキシシラン、ジ-n-プロビルージ-tert-ブトキシシラン、ジ-n-プロビルージフェノキシシラン、ジ-i so-プロビルジエトキシシラン、ジ-i so-プロビルージ-i so-プロボキシシラン、ジ-i so-プロビルージ-i so-プロボキシシラン、ジ-i so-プロビルージ-n-ブトキシシラン、ジ-i so-プロビルージ-sec-ブトキシシラン、ジ-i so-プロビルージ-tert-ブトキシシラン、ジ-i so-プロビルージフェノキシシラン、ジ-n-ブチルジエトキシシラン、ジ-n-ブチルージ-n-ブロボキシシラン、ジ-n-ブチルージ-i so-ブロボキシシラン、ジ-n-ブチルージ-tert-ブトキシシラン、ジ-n-ブチルージフェノキシシラン、ジ-sec-ブチルジエトキシシラン、ジ-sec-ブチルージ-n-ブロボキシシラン、ジ-sec-ブチルージ-i so-ブロボキシシラン、ジ-sec-ブチルージ-n-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチルージ-sec-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチルージ-tert-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチルージフェノキシシラン、ジ-tert-ブチルジエトキシシラン、ジ-tert-ブチルージ-n-ブロボキシシラン、ジ-tert-ブチルージ-i so-ブロボキシシラン、ジ-tert-ブチルージ-n-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチルージ-sec-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチルージ-tert-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチルージフェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニル-ジエトキシシラン、ジフェニル-ジ-n-ブロボキシシラン、ジフェニル-ジ-i so-ブロボキシシラン、ジフェニル-ジ-n-ブトキシシラン、ジフェニル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジフェニル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシランなどが挙げられる。

【0011】また、一般式(2)で表される化合物の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-*n*-プロポキシシラン、メチルトリ-*i*so-プロポキシシラン、メチルトリ-

10
20
30
40
50

n-ブトキシシラン、メチルトリ-sec-ブトキシシラン、メチルトリ-tert-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-*n*-プロポキシシラン、エチルトリ-*iso*-プロポキシシラン、エチルトリ-*n*-ブトキシシラン、エチルトリ-*sec*-ブトキシシラン、エチルトリ-*tert*-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、*n*-ブロビルトリメトキシシラン、*n*-ブロビルトリエトキシシラン、*n*-ブロビルトリ-*n*-ブロポキシシラン、*n*-ブロビルトリ-*iso*-ブロポキシシラン、*n*-ブロビルトリ-*n*-ブトキシシラン、*n*-ブロビルトリ-*sec*-ブトキシシラン、*n*-ブロビルトリ-*tert*-ブトキシシラン、*n*-ブロビルトリフェノキシシラン、*i*-ブロビルトリメトキシシラン、*i*-ブロビルトリエトキシシラン、*i*-ブロビルトリ-*n*-ブロポキシシラン、*i*-ブロビルトリ-*n*-ブトキシシラン、*i*-ブロビルトリ-*sec*-ブトキシシラン、*i*-ブロビルトリ-*tert*-ブトキシシラン、*i*-ブロビルトリフェノキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリ-*n*-ブロポキシシラン、*n*-ブチルトリ-*iso*-ブロポキシシラン、*n*-ブチルトリ-*n*-ブトキシシラン、*n*-ブチルトリ-*sec*-ブトキシシラン、*n*-ブチルトリ-*tert*-ブトキシシラン、*n*-ブチルトリフェノキシシラン、*sec*-ブチルトリメトキシシラン、*sec*-ブチルトリエトキシシラン、*sec*-ブチルトリ-*n*-ブロポキシシラン、*sec*-ブチルトリ-*iso*-ブロポキシシラン、*sec*-ブチルトリ-*n*-ブトキシシラン、*sec*-ブチルトリ-*tert*-ブトキシシラン、*sec*-ブチルトリフェノキシシラン、*t*-ブチルトリメトキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン、*t*-ブチルトリ-*n*-ブロポキシシラン、*t*-ブチルトリ-*iso*-ブロポキシシラン、*t*-ブチルトリ-*n*-ブトキシシラン、*t*-ブチルトリ-*sec*-ブトキシシラン、*t*-ブチルトリ-*tert*-ブトキシシラン、*t*-ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ-*n*-ブロポキシシラン、フェニルトリ-*iso*-ブロポキシシラン、フェニルトリ-*n*-ブトキシシラン、フェニルトリ-*sec*-ブトキシシラン、フェニルトリ-*tert*-ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシランなどのほか、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロビルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロビルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロビルトリエトキシシラン、 γ -トリフロロプロビルトリメトキシシラン、 γ -トリフロロプロビルトリエトキシシランなど

が挙げられる。

【0012】さらに、一般式(3)で表される化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i so-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-s e c-ブトキシシラン、テトラ-t e r t-ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなどが挙げられる。

【0013】化合物(1)～(3)のうち、好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i so-プロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-i so-プロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランであり、特に好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランである。これらの化合物(1)～(3)は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0014】一方、上記一般式(4)において、Rは、2価の有機基を示し、sおよびtは0～1の整数を示す。ここで、上記一般式(4)において、2価の有機基としては、アルキレン基、アリーレン基などを挙げることができる。ここで、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基などが挙げられ、好ましくは炭素数1～2であり、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。また、一般式(4)において、アリーレン基としては、フェニレン基、ナフタレン基などを挙げることができる。

【0015】一般式(4)で表される化合物の具体例としては、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-i-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-s e c-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-t-ブトキシシリル)メタンなどのビス(トリアルコキシリル)メタン類；

【0016】1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-s e c-ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)エタンなどの1, 2-ビス(トリアルコキシリル)エタン類；

【0017】1-(ジメトキシメチルシリル)-1-

(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-n-プロポキシシリル)メタン、1-(ジ-i-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-i-プロポキシシリル)メタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ-s e c-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-s e c-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ-t-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-t-ブトキシシリル)メタンなどの1-(ジアルコキシメチルシリル)-1-(トリアルコキシリル)メタン類；

【0018】1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-n-プロポキシシリル)エタン、1-(ジ-i-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-i-プロポキシシリル)エタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1-(ジ-s e c-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-s e c-ブトキシシリル)エタン、1-(ジ-t-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-t-ブトキシシリル)エタンなどの1-(ジアルコキシメチルシリル)-2-(トリアルコキシリル)エタン類；

【0019】ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-i-プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-s e c-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル)メタンなどのビス(ジアルコキシメチルシリル)メタン類；1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-i-プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-s e c-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル)エタンなどの1, 2-ビス(ジアルコキシメチルシリル)エタン類；

【0020】1, 2-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-s e c-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、

1, 3-ビス(トリ-*n*-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-*i*-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-*n*-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-*sec*-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-*t*-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-*n*-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-*i*-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-*n*-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-*sec*-ブトキシシリル)ベンゼンなどのビス(トリアルコキシシリル)ベンゼン類;など挙げることができる。これらの化合物(4)は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0021】上記化合物(4)中では、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタンなどのビス(トリアルコキシシリル)メタン;1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタンなどの1, 2-ビス(トリアルコキシシリル)エタン;1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタンなどの1-(ジアルコキシメチルシリル)-1-(トリアルコキシシリル)メタン;1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタンなどの1-(ジアルコキシメチルシリル)-2-(トリアルコキシシリル)エタン;ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタンなどのビス(ジアルコキシメチルシリル)メタン;1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタンなどの1, 2-ビス(ジアルコキシメチルシリル)エタン;1, 2-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼンなどのビス(トリアルコキシシリル)ベンゼン;が好ましく、特にビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタンなどのビス(トリアルコキシシリル)メタン;1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタンなどの1, 2-ビス(トリアルコキシシリル)エタンが好ましい。

【0022】上記(A)成分を構成する化合物(1)～(4)を加水分解、縮合させる際に、R¹ O-で表される基1モル当たり、0.25～3モルの水を用いることが好ましく、0.3～2.5モルの水を加えることが特

に好ましい。添加する水の量が0.25～3モルの範囲内の値であれば、塗膜の均一性が低下する恐れが無く、また、加水分解および縮合反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れが少ないためである。

【0023】(A)成分を構成する化合物(1)～(4)を加水分解、縮合させる際には、触媒を使用してもよい。この際に使用する触媒としては、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基を挙げることができる。

【0024】金属キレート化合物としては、例えば、トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*n*-ブロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*i*-ブロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*n*-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*t*-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*n*-ブロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*i*-ブロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*t*-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*n*-ブロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*i*-ブロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*n*-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*t*-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-*n*-ブロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-*t*-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-*n*-ブロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-*i*-ブロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-*t*-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-*n*-ブロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-*i*-ブロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-*n*-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-*sec*

一ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-*t*-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、テトラキス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ(アセチルアセトナート)トリス(エチルアセトアセテート)チタン、ビス(アセチルアセトナート)ヒス(エチルアセトアセテート)チタン、トリス(アセチルアセトナート)モノ(エチルアセトアセテート)チタンなどのチタンキレート化合物：

10

20

30

40

50

リス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-
n-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジル
コニウム、モノ-*s e c*-ブトキシ・トリス（エチルア
セトアセテート）ジルコニウム、モノ-*t*-ブトキシ
・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テト
ラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ
(アセチルアセトナート)トリス（エチルアセトアセテ
ート）ジルコニウム、ビス（アセチルアセトナート）ビ
ス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリス
(アセチルアセトナート)モノ（エチルアセトアセテ
ート）ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物；
【0026】トリス（アセチルアセトナート）アルミニ
ウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム
などのアルミニウムキレート化合物；などを挙げること
ができる。

【0027】有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオノ酸、ブタン酸、ベンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸などを挙げることができる。無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸などを挙げることができる。

【0028】有機塩基としては、例えば、ピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクラン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドなどを挙げができる。無機塩基としては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどを挙げができる。

【0029】これら触媒のうち、金属キレート化合物、有機酸、無機酸が好ましく、より好ましくは、有機酸を挙げることができる。有機酸としては、特に酢酸、シウウ酸、マレイン酸、マロン酸が好ましい。触媒として、有機酸を用いると、加水分解および縮合反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れが少なく好ましい。これらの触媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0030】上記触媒の使用量は、化合物(1)～(4)のR¹ O-で表される基の総量1モルに対して、通常、0.00001～0.05モル、好ましくは0.0001～0.01モルである。

【0031】(A)成分が、化合物(1)～(4)の縮合物である場合には、その分子量は、ポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常、500～300,000、好ましくは、500～200,000、さらに好ましくは1,000～100,000程度である。

【0032】また、(A)成分中、各成分を完全加水分解縮合物に換算したときに、(A-4)成分は、(A-1)成分、(A-2)成分、(A-3)成分および(A-4)成分の総量に対して5～50重量%、好ましくは5～45重量%、さらに好ましくは10～45重量%であり、かつ[(A-1)成分の重量] < [(A-2)成分の重量]、[(A-3)成分の重量] < [(A-2)成分の重量]である。(A-4)成分が5重量%未満では、得られる塗膜の機械的強度が低下し、またCMP耐性が不良となる。一方、50重量%を超えると、吸水性が高くなり得られる塗膜の電気的特性が低下する。また、[(A-1)成分の重量] < [(A-2)成分の重量]、[(A-3)成分の重量] < [(A-2)成分の重量]を満たさないと、得られる塗膜の機械的強度が劣る。なお、本発明において、完全加水分解縮合物とは、化合物(1)～(4)のSiOR¹基が100%加水分解してSiOH基となり、さらに完全に縮合してシロキサン構造となったものをいう。

【0033】(B)ポリエーテル

(B)ポリエーテルとしては、下記一般式で表されるポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンブロックコポリマーを用いる。このブロックコポリマーを用いると、得られる塗膜の密度が低くなり低誘電となるとともに、BJH法で測定した塗膜中の空隙サイズが10nm未満と小さいため、微細配線間の層間絶縁膜材料として好ましい。

PEOp-PPOq-PEOr

ただし、PEOはポリエチレンオキサイド単位(-CH₂CH₂O-)、PPOはポリプロピレンオキサイド単位(-CH₂CH(CH₃)O-)、pは2～200、qは20～80、rは2～200の数を示す。また、上記ブロックコポリマーの末端は、通常、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、トリアルコキシリル基、(トリアルコキシリル)アルキル基であり、この場合、アルコキシ基の炭素数は5以下である。上記(B)ポリエーテルのポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常、1,000～20,000、好ましくは2,000～15,000である。

【0034】(B)ポリエーテルの使用量は、(A)成分(完全加水分解縮合物換算)100重量部に対し、通常、1～80重量部、好ましくは5～65重量部である。1重量部未満では、誘電率を下げる効果が小さく、一方、80重量部を超えると、機械的強度が低下する。

【0035】(C)溶媒

本発明の膜形成用組成物は、(A)成分および(B)ボ

リエーテルを、(C)アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒およびエステル系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種の溶媒に溶解または分散してなる。ここで、アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、i-ブロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペントノール、i-ペントノール、2-メチルブタノール、sec-ペントノール、t-ペントノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペントノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、sec-ヘブタノール、ヘプタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2,6-ジメチルヘプタノール-4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘブタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセントアルコールなどのモノアルコール系溶媒；

【0036】エチレングリコール、1,2-ブロビレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ベンタングリオール-2、4,2-メチルベンタングリオール-2、4、ヘキサンジオール-2、5、ヘブタングリオール-2、4,2-エチルヘキサンジオール-1、3、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどの多価アルコール系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコール部分エーテル系溶媒；などを挙げることができる。これらのアルコール系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0037】これらのアルコール系溶媒のうち、n-ブロパノール、i-ブロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペントノール、i-ペントノール、2-メチルブタノ

ール、sec-ペニタノール、t-ペニタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペニタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、プロピレンギコールモノメチルエーテル、プロピレンギコールモノエチルエーテル、プロピレンギコールモノプロピルエーテル、プロピレンギコールモノブチルエーテルなどが好ましい。

【0038】ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサン、2-ヘキサン、メチルシクロヘキサン、2, 4-ペニタジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、フェンチョンなどのほか、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサンジオン、2, 4-ヘブタンジオン、3, 5-ヘブタンジオン、2, 4-オクタンジオン、3, 5-オクタンジオン、2, 4-ノナンジオン、3, 5-ノナンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘブタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ヘブタンジオンなどの β -ジケトン類などが挙げられる。これらのケトン系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0039】アミド系溶媒としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルビロリドン、N-ホルミルモルホリン、N-ホルミルビペリジン、N-ホルミルビロリジン、N-アセチルモルホリン、N-アセチルビペリジン、N-アセチルビロリジンなどが挙げられる。これらのアミド系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0040】エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸n-ブロビル、酢酸i-ブロビル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ベンチル、酢酸sec-ベンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルベンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレンギコールモノメチルエーテル、酢酸エチレンギコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレンギコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレンギコール

モノエチルエーテル、酢酸ジエチレンギコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸プロピレンギコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレンギコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレンギコールモノブチルエーテル、酢酸プロピレンギコールモノブチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-アミル、シウ酸ジエチル、シウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどが挙げられる。これらエステル系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。以上の(C)溶媒は、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0041】なお、(C)溶媒として、アルコール系溶媒および/またはケトン系溶媒を用いると、塗布性が良好でかつ貯蔵安定性に優れた組成物が得られる点で好ましい。

【0042】本発明の膜形成用組成物は、上記の(C)溶媒を含有するが、(A)成分を構成する化合物(1)～(4)を加水分解および/または縮合する際に、同様の溶媒を使用することができる。

【0043】具体的には、(A)成分を構成する化合物(1)～(4)を溶解させた溶媒中に水または上記(C)溶媒中で希釈した水を断続的あるいは連続的に添加する。この際、触媒は、溶媒中に予め添加しておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてもよい。この際の反応温度としては、通常、0～100°C、好ましくは15～90°Cである。

【0044】その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、界面活性剤などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5～30m μ 、好ましくは10～20m μ 、固体分濃度が10～40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、含フッ素界面活性剤などを挙げる。

ことができる。

【0045】膜形成用組成物の調製方法

本発明の膜形成用組成物を調製する際としては、例えば、(C)溶媒中、(A)成分を構成する化合物(1)～(4)を混合して、水を連続的または断続的に添加して、加水分解し、縮合し、(A)成分を調製したのち、これに(B)ポリエーテルを添加すればよく、特に限定されない。

【0046】本発明の組成物の調製方法の具体例としては、下記①～④の方法などを挙げることができる。

① (A)成分を構成する化合物(1)～(4)、および(C)溶媒からなる混合物に、所定量の水を加えて、加水分解・縮合反応を行ったのち、(B)成分を混合する方法。

② (A)成分を構成する化合物(1)～(4)および(C)成分からなる混合物に、所定量の水を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解・縮合反応を行なったのち、(B)成分を混合する方法。

③ (A)成分を構成する化合物(1)～(4)、(B)成分および(C)成分からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・縮合反応を行う方法。

④ (A)成分を構成する化合物(1)～(4)、(B)成分および(C)成分からなる混合物に、所定量の水を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解・縮合反応を行なう方法。

【0047】このようにして得られる本発明の組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2～30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2～30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。なお、この全固形分濃度の調整は、必要で有れば、濃縮や上記(C)溶媒による希釈によって行われる。また、本発明の組成物は、貯蔵安定性に優れ、例えば、ガラス製密閉容器中、40°Cで1ヶ月放置前後の塗布膜厚の変化を測定した場合、その変化率が10%以内である。

【0048】本発明の組成物を用いて膜を形成するには、まず本発明の組成物を基板に塗布し、塗膜を形成する。ここで、本発明の組成物を塗布することができる基板としては、半導体、ガラス、セラミックス、金属などが挙げられる。また、塗布方法としては、スピンドル、ディッピング、ローラーブレードなどが挙げられる。本発明の組成物は、特にシリコンウエハ、SiO₂ウエハ、SiNウエハなどの上に塗布され、絶縁膜とすることに適している。

【0049】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05～1.5μm程度、2回塗りでは厚さ0.1～3μm程度の塗膜を形成することができる。形成する塗膜の厚さは、通常、0.2～20μmである。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することができ、加熱雰囲気

としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空中、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行なうことができる。この加熱方法としては、形成した塗膜を、①上記(B)成分の分解温度未満の温度で加熱して(A)成分を一部硬化させ、次いで上記(B)成分の分解温度以上の温度から最終硬化温度まで加熱し、低密度の硬化物とする方法、②上記(B)成分の分解温度以上の温度で加熱を行い硬化させ、低密度の硬化物とする方法などが挙げられる。

【0050】また、上記の(A)成分の硬化速度と(B)成分の分解速度を制御するため、必要に応じて、段階的に加熱したり、窒素、空気、酸素、減圧などの雰囲気を選択することができる。通常、(B)成分の分解温度は、通常、200～400°C、好ましくは200～350°Cであるので、塗膜は最終的にはこの温度以上に加熱される工程を含む。この工程は、減圧状態もしくは不活性ガス下で行われるのが好ましい。

【0051】このようにして得られる本発明の低密度化膜は、膜密度が、通常、0.35～1.2g/cm³、好ましくは0.4～1.1g/cm³、さらに好ましくは0.5～1.0g/cm³である。0.35g/cm³未満では、塗膜の機械的強度が低下し、一方、1.2g/cm³を超えると、低誘電率が得られない。この膜密度の調整は、本発明における膜形成用組成物中の(B)成分の含有量により、容易に調整することができる。

【0052】さらに、本発明の低密度化膜は、BJH法による細孔分布測定において10nm以上の空孔が認められず、微細配線間の層間絶縁膜材料として好ましい。この塗膜中の微細孔は、本発明における(B)成分を用いることで達成できる。

【0053】さらに、本発明の低密度化膜は、吸水性が低い点に特徴を有し、例えば、塗膜を127°C、2.5atm、100%RHの環境に1時間放置した場合、放置後の塗膜のIRスペクトル観察からは塗膜への水の吸着は認められない。この吸水性は、本発明における膜形成用組成物中の(A-4)成分の含有量を本発明記載の範囲とすることで達成することができる。

【0054】さらに、本発明の低密度化膜の誘電率は、低誘電率であり、通常、2.6～1.2、好ましくは2.5～1.2、さらに好ましくは2.4～1.2である。この誘電率は、本発明の塗膜形成用組成物中の(B)成分の含有量により調製することができる。

【0055】本発明の低密度膜は、絶縁性に優れ、塗布膜の均一性、誘電率特性、塗膜の耐クラック性、塗膜の表面硬度に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁防止膜などの用途に有用である。

【0056】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載により本発明は限定されるものではない。また、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。

【0057】実施例1

(A) 成分の調製；メチルトリメトキシシラン243.6 g (完全加水分解縮合物換算: 120.0 g)、1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン214.5 g (完全加水分解縮合物換算: 80.0 g)、プロピレングリコールモノプロピルエーテル559.3 g、メチル-n-ベンチルケトン239.7 gの混合溶液に、マレイン酸1.0 g (触媒/R¹O基の総モル数=0.001mol比)を水162.0 g (H₂O/R¹O基の総モル数=1.0mol比)に溶かした水溶液を室温で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに60°Cで2時間反応させたのち、減圧下で全溶液量1,000 gとなるまで濃縮し、固体分含有量20%のポリシリコサンゾルを得た。

組成物の調製；上記で得たポリシリコサンゾル100 g (固体分20 g)に、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンブロックコポリマー(三洋化成(株)製、ニューポール61 (HO-PEO₂-PO₃-PEO₂-OH相当) 8.6 gを添加し、得られた混合物を8インチシリコンウェハ上にスピンドルコート法により塗布し、大気中80°Cで5分間、次いで窒素下200°Cで5分間加熱したのち、さらに真空下で340°C、360°C、380°Cの順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに真空下425°Cで1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。さらに、得られた組成物および膜を、下記のとおり評価した。結果を表1に示す。

【0058】膜形成用組成物の評価

1. 貯蔵安定性

本発明における膜形成用組成物80mlを容量100mlのガラス製ねじ口瓶に入れて密閉し、40°Cオートクレーブ中で1ヶ月放置した。放置前後のサンプルを2,500 rpm、31秒のスピンドルコート条件で塗布し、上記実施例1記載の方法で焼成した時の膜厚を光学式膜厚計(Rudolph Technologies社製、Spectra Laser 200)にて測定し、その変化率{[(放置後のサンプルの膜厚-放置前のサンプルの膜厚)/放置前のサンプルの膜厚]×100}を算出し、下記基準にて評価した。

○: 膜厚変化率<10%

×: 膜厚変化率≥10%

【0059】2. 誘電率

得られた膜に対して蒸着法によりアルミニウム電極バターンを形成させ誘電率測定用サンプルを作成した。該サ

10

20

30

40

50

ンブルを周波数100kHzの周波数で、横河・ヒューレットパッカード(株)製、HP16451B電極およびHP4284AプレシジョンLCRメータを用いてCV法により当該塗膜の誘電率を測定した。結果を表1に示す。

【0060】3. 膜密度

密度は、膜の膜厚と膜の面積から求めた体積と、膜の重量から算出した。

4. 細孔分布

得られた硬化物の細孔分布を、COULTER社製OMNISORP 100/360 SERIESを用いてBJH法で測定し、下記基準に従って評価した。

○: 10nm以上の細孔が認められない。

×: 10nm以上の細孔が認められる。

【0061】5. 弹性率

得られた膜を、ナノインデンターXP(ナノインスツルメント社製)を用いて、連続剛性測定法により測定した。

6. 吸水性

得られた塗膜を、127°C、2.5atm、100%RHの環境に1時間放置し、放置後の塗膜のIRスペクトルを観察した。放置前の塗膜のIRスペクトルと比較して、3,500cm⁻¹付近のH₂Oに起因する吸収の有無を観察し、吸水性を下記基準に従い評価した。

○: 吸収無し

×: 吸収有り

【0062】7. CMP耐性

得られた膜を、以下の条件で研磨した。

スラリー: シリカ-過酸化水素系

研磨圧力: 300g/cm²

研磨時間: 60秒

評価は、以下の基準にて行った。

○: 変化なし

△: 一部にはがれやキズがある。

×: 全て剥がれる。

【0063】実施例2

(A) 成分の調製；テトラメトキシシラン50.7 g (完全加水分解縮合物換算: 20.0 g)、メチルトリメトキシシラン162.4 g (完全加水分解縮合物換算: 80.0 g)、ジメチルジメトキシシラン32.4 g (完全加水分解縮合物換算: 20.0 g)、1,2-ビス(トリエトキシシリル)メタン230.5 g (完全加水分解縮合物換算: 80.0 g)、プロピレングリコールモノメチルエーテル798.9 gの混合溶液に、シエウ酸0.9 g (触媒/R¹O基の総モル数=0.001mol比)を水171.3 g (H₂O/R¹O基の総モル数=1.0mol比)に溶かした水溶液を室温で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに60°Cで2時間反応させたのち、減圧下で全溶液量1,000 gとなるまで濃縮し、固体分含有量20%のポリシリ

キサンゾルを得た。

組成物の調製：上記で得たポリシロキサンゾル100g（固形分20g）に、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンブロックコポリマー〔三洋化成（株）製、ニューボール62（HO-PEO₁₀-PO₃₀-PEO₁₀-OH相当）〕10.8gを添加し、得られた混合物を8インチシリコンウェハ上にスピニコート法により塗布し、大気中80°Cで5分間、次いで窒素下200°Cで5分間加熱したのち、さらに真空下で340°C、360°C、380°Cの順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに真空下425°Cで1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。得られた組成物および膜の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0064】実施例3

(A) 成分の調製：テトラメトキシシラン101.3g（完全加水分解縮合物換算：40.0g）、メチルトリメトキシシラン203.0g（完全加水分解縮合物換算：100.0g）、1,2-ビス（トリエトキシリル）エタン160.9g（完全加水分解縮合物換算：60.0g）、プロピレングリコールモノプロピルエーテル783.2g、ジ-i-ブロボキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン（触媒/R¹OH基の総モル数=0.004mol比）の混合溶液に、水177.5g（H₂O/R¹OH基の総モル数=1.0mol比）を60°C加温下で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに60°Cで2時間反応させたのち、アセチルアセトン100.0gを加え、その後、減圧下で全溶液量1,000gとなるまで濃縮し、固形分含有量20%のポリシロキサンゾルを得た。

組成物の調製：上記で得たポリシロキサンゾル100g（固形分20g）に、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンブロックコポリマー〔三洋化成（株）製、ニューボール71（HO-PEO₁₀-PO₃₀-PEO₁₀-OH相当）〕8.6gを添加し、得られた混合物を8インチシリコンウェハ上にスピニコート法により塗布し、大気中80°Cで5分間、次いで窒素下200°Cで5分間加熱したのち、さらに真空下で340°C、360°C、380°Cの順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに真空下425°Cで1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。得られた組成物および膜の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0065】比較例1

実施例1において、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンブロックコポリマーを使用しない以外は、実施例1と同様にして組成物を製造し、基板に塗布し加熱して、膜を形成した。得られた組成物および膜の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0066】比較例2

実施例1において、プロピレングリコールモノプロピルエーテル559.3g、メチル-n-ベンチルケトン239.7gを使用せず、代わりにテトラヒドロフラン799.0gを使用する以外は、実施例1と同様にして組成物を製造し、基板に塗布し加熱して膜を形成した。得られた組成物および膜の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0067】比較例3

実施例1において、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンブロックコポリマー8.6gを使用せず、代わりにポリメチルメタクリレート樹脂（分子量20,000）を使用する以外は、実施例1と同様にして組成物を製造し、基板に塗布し加熱して膜を形成した。得られた組成物および膜の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0068】

【表1】

23

24

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	3	4
貯藏安定性	○	○	○	○	×	○
誘電率	2.4	2.2	2.4	3.0	2.4	2.5
膜密度 (g/cm ³)	1.2	1.0	1.2	1.7	1.2	1.3
細孔分布	○	○	○	○	○	×
弾性率 (GPa)	4.8	4.0	4.4	9.5	4.6	3.8
吸水性	○	○	○	○	×	○
CMP耐性	○	○	○	○	○	△

【0069】

* イズが小さく、CMP耐性に優れた、膜形成用組成物を

【発明の効果】本発明によれば、貯藏安定性に優れ、得
られる膜が低密度、低誘電率、低吸水率で、かつ空隙サ*

フロントページの続き

(72)発明者 林 英治

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 塩田 淳

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 山田 欣司

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 後藤 幸平

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

F ターム(参考) 4J002 CH022 CP031 EC037 EC047

EE027 EE047 EH007 EH037

EH057 EL067 EP017 EU027

EU077 EU237 EX036 GQ01

4J038 DF022 DL021 DL031 JC32

KA06 NA21 PB09

5F058 AA03 AA04 AA10 AC03 AF04

AG01 AH01 AH02

